

Nouvelles réactions d'addition des composés insaturés à longue chaîne *

par Daniel SWERN

*Eastern Regional Research Laboratory**
Philadelphia, Pennsylvania*

Monsieur le Président, Messieurs les membres du Groupement Technique des Corps Gras. Je suis très reconnaissant, monsieur, des sentiments flatteurs que vous venez d'exprimer à mon égard. C'est à la fois un grand privilège, un grand plaisir, et un honneur exceptionnel de faire un discours devant ce groupe distingué.

Ce soir je voudrais vous décrire des travaux récents de notre laboratoire sur de nouvelles réactions d'addition des composés insaturés à longue chaîne. Le but principal de cette recherche est d'introduire dans des molécules relativement non réactives des groupements polaires afin d'obte-

nir des produits à propriétés entièrement différentes de celles des matières de départ.

Dans le temps limité de cette conférence, je voudrais décrire les réactions employées pour introduire les groupements phosphono substitués, sulfoniques et carboxyliques, dans les composés insaturés à longue chaîne. Nos procédés ont fourni des rendements globaux élevés et, dans quelques cas, des produits peu communs, qu'on ne peut obtenir par d'autres moyens.

LA PHOSPHONATION

Le travail sur la phosphonation a été poursuivi par le Dr. Richard Sasin et M. H. B. Knight. Comme le montre la figure 1, l'addition, cata-

(*) Conférence prononcée au cours de la réunion du Groupement Technique des Corps Gras le 7 juillet 1960 sous la présidence de M. Trottmann.

(**) Eastern Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture.

... par les peroxydes, des dialkyles phosphonates aux doubles liaisons activées est une réaction connue. Nous voyons ici l'addition de quelques dialkyles phosphonates aux oléfines possédant des doubles liaisons terminales, comme l'octène-1 et l'undécène-1, et aux oléfines activées, comme l'allyl acétate.

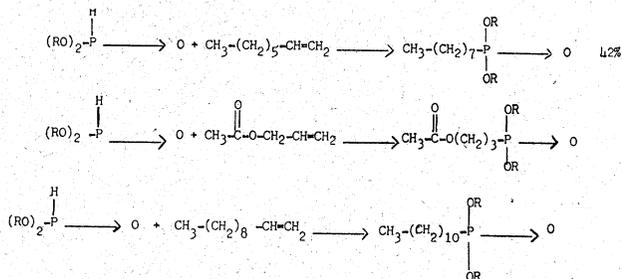


Fig. 1
Addition de dialkylphosphonates aux oléfines

La figure 2 présente l'addition des dialkyles phosphonates à l'acétate de vinyle, autre composé réactif insaturé. Comme on peut le voir, les catalyseurs basiques permettent l'addition du dialkyle phosphonate au carbone oléfinique non terminal. En bas on voit l'addition au carbone terminal, qui a lieu en présence des peroxydes. Comme on le verra dans quelques instants, il est possible d'élever d'une façon importante le rendement de la réaction d'addition catalysée par les peroxydes.

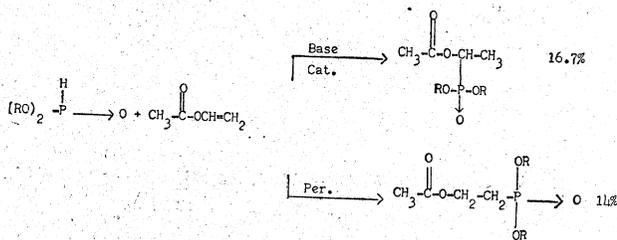


Fig. 2
Addition de dialkylphosphonates à l'acétate de vinyle

Avant nos recherches, personne n'a pu accomplir l'addition des dialkyles phosphonates avec de bons rendements aux doubles liaisons non terminales ou de faible réactivité. Au cours de nos travaux, cependant, Stiles, Vaughan et Rust, J. Am. Chem. Soc. 80, 714 (1958), ont rendu compte de l'addition des dialkyles phosphonates à quelques oléfines à doubles liaisons non terminales, à savoir, le cyclohexène, le butène-2 et le diisobutylène, en présence des rayons UV ou des peroxydes qui se décomposent, mais les rendements sont assez faibles.

Les travaux de notre laboratoire entre 1956 et 1959 ont démontré que l'addition des dialkyles phosphonates aux composés insaturés catalysée par les radicaux libres est une réaction générale, et qu'on peut obtenir de bons rendements même avec des doubles liaisons relativement peu réactives. La clé du succès de cette réaction est l'emploi comme initiateur, du perbenzoate de butyle tertiaire, et d'une température d'environ 100 degrés.

La figure 3 montre l'addition des dialkyles phosphonates aux alkyl oléates. Le perbenzoate de butyle tertiaire est un initiateur efficace dans ce système, mais les rayons UV sont efficaces. On peut obtenir les 9 ou (10)- « dialkylphosphonostéarates », à un degré de pureté analytique, avec des rendements de soixante-cinq à

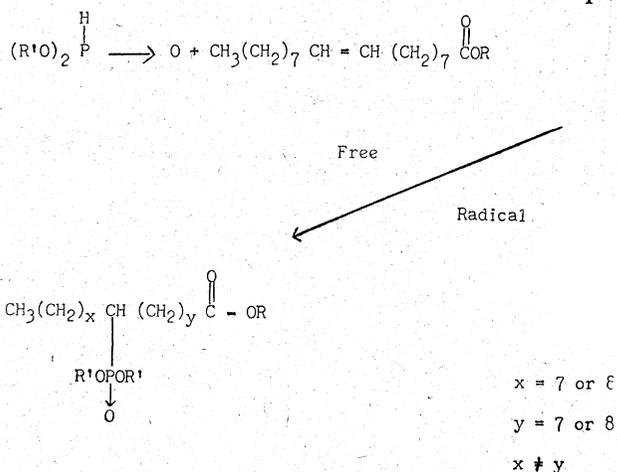
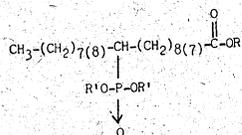


Fig. 3
Addition de dialkylphosphonates à l'alkyloléate

soixante-quinze pour cent. (R et R' représentent une grande variété de substituants). Nous croyons, cependant, que la réaction d'addition est essentiellement quantitative, puisque l'élimination de l'excès du dialkyle phosphonate employé dans la réaction donne un résidu qu'on ne peut distinguer ni de façon chimique ni de façon spectrale du composé pur, distillé. Notons que les produits possèdent dans la chaîne une longue ramification, qui exerce un effet important sur les propriétés physiques. Tous les produits sont des liquides incolores, sans odeur, stables thermiquement, qui auraient de l'intérêt comme plastifiants pour le chlorure de polyvinyle.

La figure 4 présente une liste de produits obtenus par addition des dialkyl phosphonates

aux alkyloléates, avec leurs points d'ébullition et leurs rendements. Notons les points d'ébullitions élevés et les rendements assez satisfaisants.



R	R'	B.P.		Yield %
		°C	Mm.	
CH ₃	CH ₃	130	0.001	68
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	110	0.001	75
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	170	0.001	66
2-Ethylhexyl	2-Ethylhexyl	200	0.002	67
C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	155	0.001	77
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	150	0.001	67
2-Ethylhexyl	C ₂ H ₅	170	0.001	68

Fig. 4
Trialkyl 9, (10), -phosphonostéarates

La figure 5 illustre l'addition des dialkylphosphonates à un système d'acide gras insaturé plus réactif, à savoir, aux alkylundécenoates. Le perbenzoate de butyle tertiaire ou les rayons UV servent d'initiateur efficace. Les rendements sont de cinquante-cinq à soixante-cinq pour cent. Notons que dans ce système les groupes polaires sont situés aux deux bouts d'une chaîne, tandis que dans le cas des phosphonostéarates,

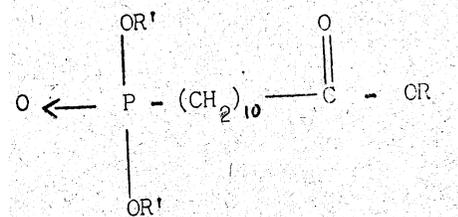
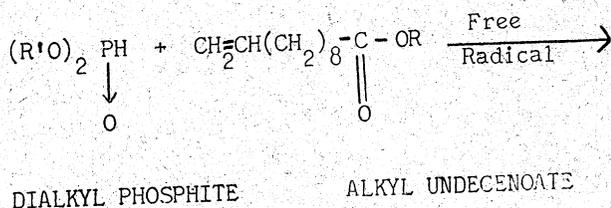
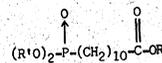


Fig. 5
Addition de dialkylphosphonates aux oléfines.
Trialkyl- ω -phosphonoundécenoate

rates, comme on l'a vu dans une figure précédente, la molécule est plus ramifiée.

La figure 6 présente quelques-uns des phosphonundécenoates obtenus par l'addition des dialkyl phosphonates aux alkyl undécenoates. Ces produits ressemblent assez aux phosphonostéarates, déjà vus, mais ils ont des points d'ébullition un peu moins élevés. Les rendements restent bons ; ils sont certainement meilleurs que ceux qui sont indiqués ici, qui sont les rendements en composés de pureté analytique.



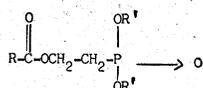
R	R'	B.P.		Yield %
		°C	Mm.	
CH ₃	CH ₃	154-155	0.06	60
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	161-162	0.10	58
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	150	0.001	66
2-Ethylhexyl	2-Ethylhexyl	200	0.002	61
2-Ethylhexyl	C ₂ H ₅	110	0.001	53
C ₂ H ₅	2-Ethylhexyl	160	0.001	53

Fig. 6
Trialkyl- ω -phosphonoundécenoate

Comme nous disposions dans notre laboratoire d'une série d'esters vinyliques très purs, depuis l'acétate de vinyle jusqu'au stéarate de vinyle, nous avons décidé d'examiner l'addition des dialkyl phosphonates à ces composés insaturés réactifs. Le but de ce travail était de déterminer si l'on pouvait améliorer les rendements bas donnés dans la littérature pour l'addition à l'acétate de vinyle. Le problème essentiel ici est d'accomplir l'addition des dialkyl phosphonates à la double liaison sans causer une polymérisation excessive de l'ester de vinyle déclenchée par le peroxyde. Nous l'avons solutionné en additionnant, goutte à goutte, l'ester de vinyle à un excès du dialkyl phosphonate, qui contenait du perbenzoate de butyle tertiaire. De cette façon, le dialkyl phosphate était toujours présent en grand excès par rapport à l'ester de vinyle, ce qui favorisait l'addition.

La figure 7 montre les produits obtenus par addition des dialkyl phosphonates au propionate de vinyle. Ces résultats sont typiques de

toute la série des additions aux esters vinyliques. Les rendements indiqués (de quarante-cinq à soixante-cinq pour cent) sont nettement plus élevés que ceux donnés dans la littérature pour les additions, catalysées par des peroxydes, des dialkyles phosphonates à l'acétate de vinyle, mais ils ne sont pas tout à fait aussi bons que ceux obtenus avec les composés insaturés non polymérisables déjà examinés.



R	R'	B.P.		Yield %
		°C	Mm.	
CH ₃ -CH ₂ -	CH ₃	96-97	0.15	61
"	C ₂ H ₅	103-104	0.06	55
"	n-C ₄ H ₉	126-128	0.01	45
"	2-Ethylhexyl	110	0.001	45

Fig. 7
Dialkyl 2-Acyloxyethylphosphonates

LA SULFONATION

Le travail sur la sulfonation a été conduit par le Dr. John Showell. Comme la figure 8 le montre, les méthodes les plus employées pour préparer les acides sulfoniques aliphatiques dépendent de l'oxydation du mercaptan correspondant. Par contre, si l'on désire obtenir des acides gras alpha sulfonés, la réaction du trioxyde de soufre avec les acides gras donne les produits cherchés avec de bons rendements. Nous nous sommes intéressés à la possibilité d'employer des composés insaturés facilement disponibles comme matières premières de départ pour préparer des acides gras sulfoniques à longue chaîne.

La conversion directe des composés insaturés en acides sulfoniques de structure connue et simple n'est praticable que dans quelques cas isolés. De plus, nous voulions obtenir des acides sulfonés sans isomères pour pouvoir examiner les propriétés physiques, chimiques et superficielles de quelques espèces bien définies.

Comme la figure 9 le montre pour le cas de

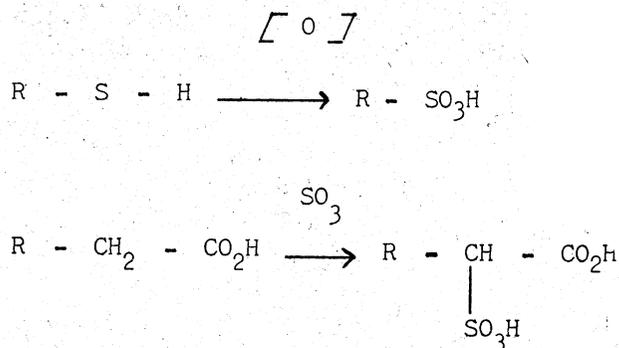


Fig. 8

l'acide undécénoïque, l'acide thiolacétique s'additionne facilement aux doubles liaisons en formant, avec de très bons rendements, des thiolacétates. Quand nous avons fait, il y a quelques années, le produit d'addition de l'acide acetylthioundécénoïque, et que nous avons tenté de le convertir au moyen de l'acide peracétique en sulfone, nous n'avons pas obtenu la sulfone, mais avec un rendement excellent l'acide sulfonique, comme le montre la dernière ligne de la figure. Une particularité intéressante de cette oxydation est de fournir l'acide sulfonique pur, comme résidu de l'évaporation sous vide du mélange réactionnel.

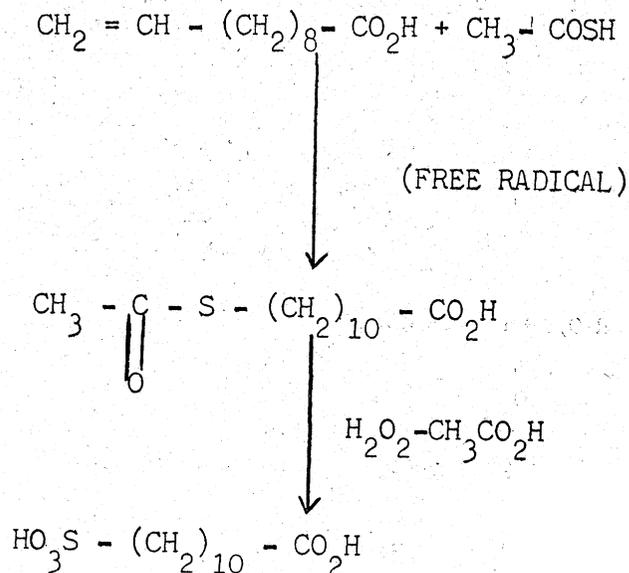
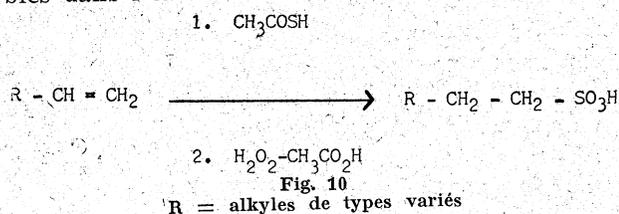


Fig. 9

Ceci nous a suggéré que nous avons peut-être un moyen commode pour obtenir des acides sulfoniques à partir de n'importe quel alkène auquel on additionnerait l'acide thiolacétique. Nous avons ainsi préparé un grand nombre d'al-

kènes-1 purifiés, et nous avons démontré que le schéma figurant sur la figure 10 s'accomplit avec des rendements excellents. Les acides sulfoniques à longue chaîne sont des solides blancs qui sont, comme prévu, des acides forts. Ils ne sont que peu solubles dans l'eau, surtout les acides C₁₆ et C₁₈. Les acides sulfoniques à chaînes courtes et ramifiées sont des liquides solubles dans l'eau.



La figure 11 présente le schéma pour l'acide oléique. L'acide sulfonique obtenu est présumé être un mélange de deux isomères. C'est un liquide à deux groupements fonctionnels, les groupements carboxyle et sulfonique. Nous ne savons pas quelle utilité pourrait avoir un tel produit, mais nous nous proposons d'en examiner l'emploi comme agent d'activité superficielle et comme additif aux graisses et aux huiles lubrifiantes.

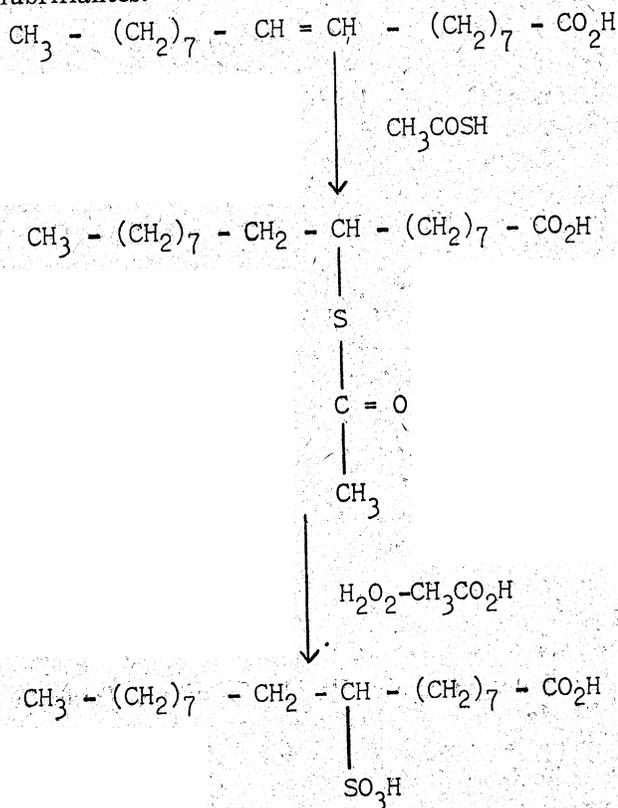


Fig. 11

Une extension de ce travail, maintenant en cours, est de sulfoner en position alpha l'acide 9 ou (10)-sulfostéarique, montré sur la figure, pour obtenir un acide disulfonique monocarboxylique. Ce serait un composé trifonctionnel intéressant.

Nous examinons actuellement le mécanisme de l'oxydation des thiolacétates. Comme le montre la figure 12, nous ne croyons pas à la réalité d'une hydrolyse préalable du thiolacétate en mercaptan. Nous savons que le disulfure, préparé séparément, donne l'acide sulfonique correspondant, mais on ne sait pas s'il existe en effet du disulfure dans le mélange réactionnel d'oxydation.

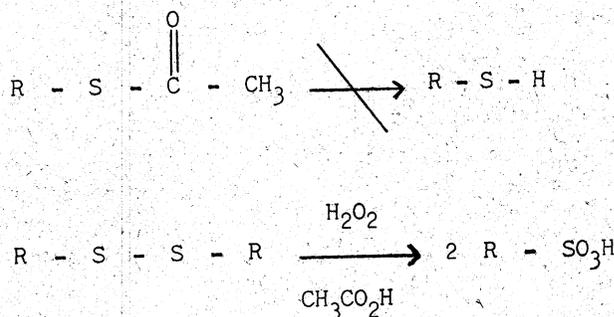


Fig. 12

La figure 13 montre deux schémas de réaction possibles, et nous tâchons actuellement de trouver lequel des deux est correct. Dans chacun des schémas réactionnels, on suppose que le premier produit dérivé du thiolacétate est le sulfoxyde.

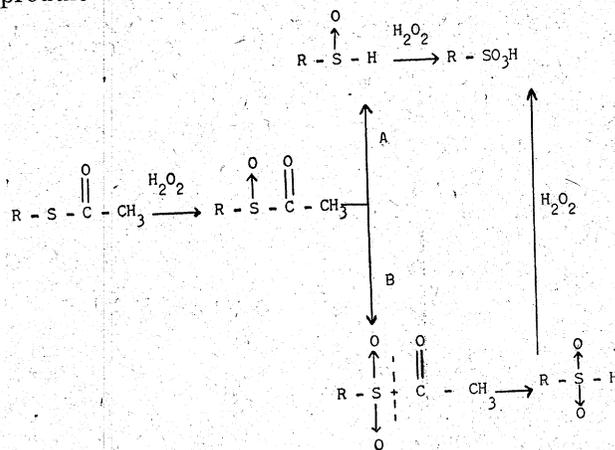


Fig. 13

Dans le schéma A, en haut, celui-ci est hydrolysé en un acide sulfénique, qui est ensuite oxydé en acide sulfonique. Dans le schéma B, en bas, le sulfoxyde est oxydé plus profondément

en sulfone. Celle-ci est hydrolysée en acide sulfonique, qui est oxydé alors en acide sulfonique. L'attraction puissante des liaisons $S = O$ et $C = O$ pour les électrons devrait favoriser la rupture de la liaison $S-C$ du sulfoxyde ou de la sulfone.

LA CARBOXYLATION

La dernière réaction chimique que je voudrais discuter est la carboxylation directe des composés insaturés au moyen du monoxyde de carbone et de l'eau à la pression atmosphérique. C'est M. E. T. Roe qui a poursuivi ce travail-ci et qui le continue activement à l'heure actuelle.

Les acides dicarboxyliques sont des intermédiaires importants dans la préparation des polymères, des plastifiants, des lubrifiants, et autres fluides fonctionnels. A l'heure actuelle, aux Etats-Unis, les seules méthodes industrielles pour préparer des acides dicarboxyliques sont des méthodes de scission, telles que l'ozonolyse, la fusion alcaline, et l'oxydation par l'acide chromique.

Un moyen sur lequel nous avons déjà porté notre attention, est d'employer la molécule grasse toute entière. Cela demande ou bien qu'on introduise un groupement convertible en groupement carboxyle (le groupement nitrile en serait un exemple) ou qu'on emploie une carboxylation directe.

Comme le montre la figure 14 on sait depuis

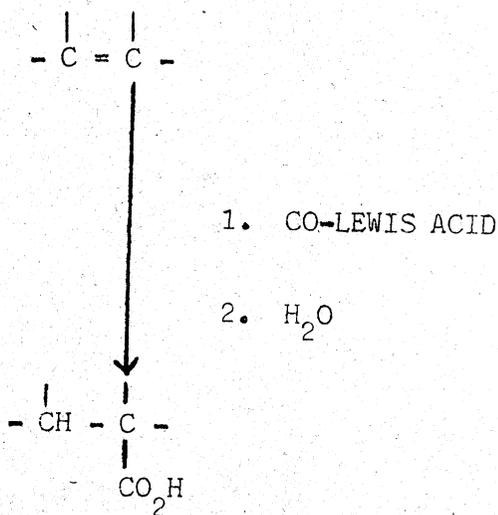


Fig. 14

longtemps qu'on peut employer le monoxyde de carbone pour la carboxylation directe des composés insaturés, en se servant de la haute pression en présence de catalyseurs du type Lewis. La nécessité de la haute pression et les rendements médiocres sont les particularités décourageantes de telles méthodes.

C'est le travail intéressant de Koch et de ses collaborateurs sur la carboxylation directe des composés insaturés dans l'acide sulfurique concentré sous pression atmosphérique ou peu élevée, qui a suscité à nouveau notre intérêt pour la préparation des acides dicarboxyliques à partir des matières grasses, particulièrement en raison de l'attention que nous portions depuis longtemps à l'acide sulfurique considéré comme solvant et milieu réactionnel.

Bien qu'ayant étudié de nombreux alkènes, Koch n'a rendu compte que de deux composés insaturés gras à longue chaîne, à savoir, les acides undécénoïque et oléique. Il a précisé que le premier donne naissance par carboxylation à deux acides dicarboxyliques C_{12} , et il n'a fourni que des données limitées de caractérisation. Aucune caractérisation n'a été donnée pour les produits dérivés de l'acide oléique.

Nous avons employé deux sources de monoxyde de carbone, c'est-à-dire, génération in situ par décomposition de l'acide formique par l'acide sulfurique concentré, et provenance directe d'un cylindre à pression. La première méthode est avantageuse parce que l'eau, réactif essentiel dont la quantité et la concentration doivent être contrôlées, se produit en même temps que le monoxyde de carbone, et est immédiatement disponible pour la réaction. La concentration de l'eau dans l'acide sulfurique change, cependant, au cours de la réaction, à mesure que l'acide formique se décompose.

La seconde méthode est avantageuse par sa facilité et par la concentration constante de l'eau, mais il faut avoir sous la main au moment voulu des bouteilles de monoxyde de carbone.

Dans la méthode de décomposition de l'acide formique, on additionne à de l'acide sulfurique concentré le composé insaturé mélangé ou dissous dans un excès d'acide formique. Dans la méthode au monoxyde de carbone gazeux, on commence par saturer l'acide sulfurique de monoxyde de carbone, et l'on y ajoute ensuite le composé insaturé avec agitation rapide, pendant

qu'on continue à passer le gaz dans la solution. Dans chaque cas pour isoler le produit, il suffit de verser le mélange réactionnel dans un mélange glace-eau, et séparer les produits insolubles de façon mécanique ou par extraction.

La figure 15 montre la carboxylation de l'acide oléique. Le produit, l'acide carboxystéarique, huile jaune et visqueuse, s'obtient avec une conversion d'environ quatre-vingt-cinq pour cent. C'est sans doute un mélange d'isomères d'acides dicarboxyliques C_{15} , qui résultent de l'effet isomérisant de l'acide sulfurique concentré. La chromatographie en phase gazeuse des esters diméthyliques vient étayer cette conclusion. Des données spectrales et analytiques confirment la structure envisagée.

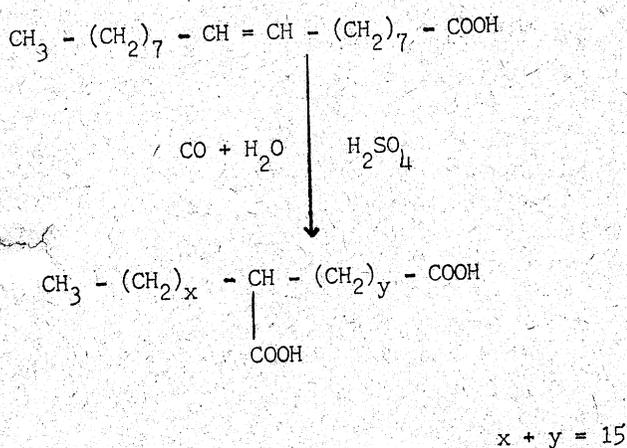


Fig. 15

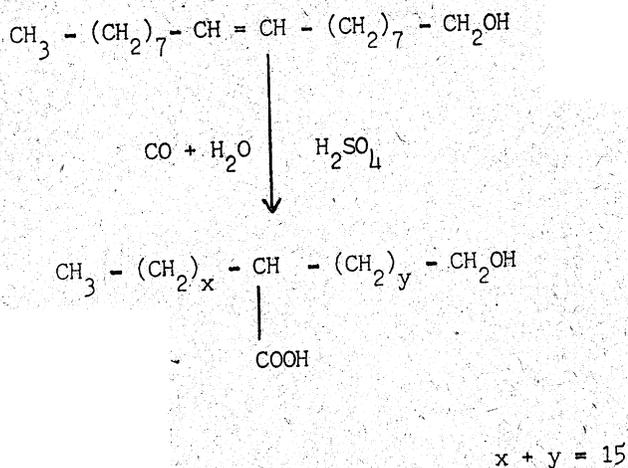


Fig. 16

Le groupement carboxylique est difficile à estérifier, ce qu'on attendait d'un groupement ramifié, mais nous en avons quand même préparé plusieurs esters.

La figure 16 montre la carboxylation de l'alcool oléylique. Le produit est un acide monocarboxylique monohydroxyle. Les spectres et l'analyse confirment cette structure.

La figure 17 montre la carboxylation de l'acide undécénoïque. La chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des produits de carboxylation révèle trois pics principaux qui correspondent à soixante-et-onze, vingt-trois et six pour cent du produit. Puisque l'acide dicarboxylique à chaîne normale est un solide cristallin insoluble, à point de fusion élevé, on devrait pouvoir l'isoler quand il est présent en quantité non-négligeable. Mais ceci n'a pu être fait, et les spectres infrarouges n'ont pas indiqué qu'il y en avait une quantité importante. Nous en venons à la conclusion qu'il ne peut y avoir plus de six pour cent d'acide à chaîne normale, si toutefois cet acide existe dans les produits de carboxylation.

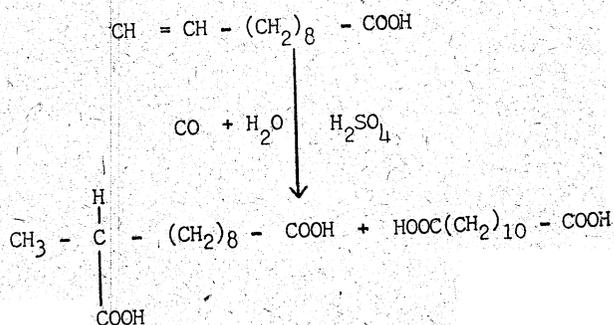


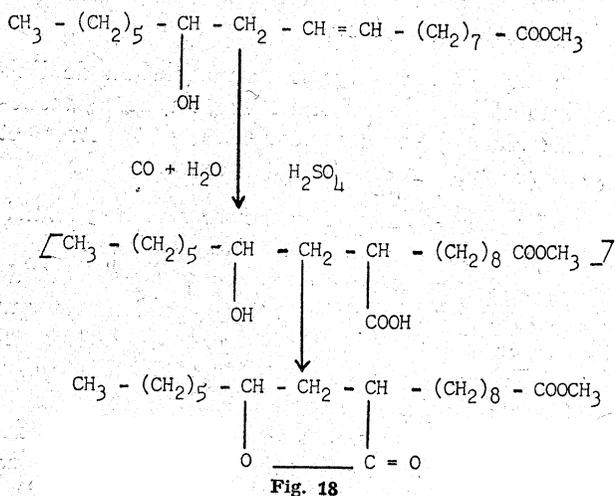
Fig. 17

Acides carboxyhendécanoïques

L'acide à chaîne ramifiée montré dans la figure, qui a le groupement carboxylique en position pénultième et celui, non montré, qui a le groupement carboxylique en position antépénultième, semblent être les deux acides principaux qui se sont formés.

La figure 18 montre la carboxylation du ricinoléate de méthyle. L'un des produits importants semble être la lactone indiquée à la dernière ligne de la figure. Ce n'est qu'un seul des nombreux isomères possibles. Les spectres et les

données chimiques confirment le type de structure envisagé.

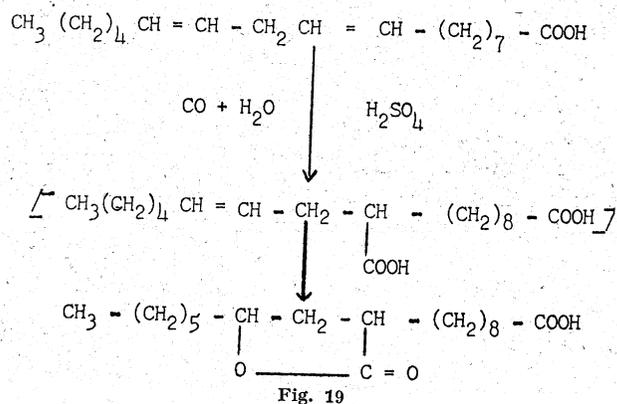


Puisque les groupements hydroxyles et carboxyliques se trouvent stériquement en des positions favorables, la lactone pourrait se former à partir du produit carboxylé intermédiaire par déshydratation.

La figure 19 montre les résultats de la carboxylation de l'acide linoléique. Il y a ici deux points à noter c'est-à-dire, que l'acide linoléique ne subit que peu de polymérisation dans l'acide sulfurique concentré, et que le produit isolé, indiqué à la dernière ligne de la figure, est le même que celui provenant du ricinoléate de méthyle carboxylé.

Une explication raisonnable de l'identité des produits est que le composé intermédiaire provenant de l'acide linoléique est le produit monocarboxylé montré entre crochets. Le groupement

carboxylique introduit pourrait alors s'ajouter à la double liaison restante, qui a une situa-



tion favorable. De nouveau, nous ne montrons qu'un seul des isomères possibles.

En conclusion, nous nous sommes efforcés de décrire quelques-uns de nos travaux les plus récents sur l'introduction des groupements polaires dans les composés à longue chaîne. En particulier, nous avons décrit l'introduction des groupements phosphono, acide sulfonique et de carboxylique. Le travail que je viens d'exposer n'aurait pas pu s'accomplir sans les efforts dévoués de maints hommes et femmes de nos laboratoires. Aussi, je voudrais remercier le Dr. Arthur Wrigley et M. Roger Perron pour la traduction de cette conférence.

J'espère que mon abus de votre belle langue ne vous a pas trop empêché de comprendre le sujet. Permettez-moi de vous dire de tout cœur, mes remerciements les plus sincères pour cette occasion qui m'a été offerte de vous entretenir de quelques-unes de nos recherches.